

JP61281459

Publication Title:

MANUFACTURE OF NEGATIVE ELECTRODE ZINC PLATE FOR DRY BATTERY

Abstract:

PURPOSE:To prevent a negative electrode and a depolarizing mix from coming into contact with each other, by making the negative electrode of a zinc plate provided with a layer of a prescribed saponified copolymer comprising vinyl acetate and unsaturated dicarboxylic acid.

CONSTITUTION:A flat zinc plate or zinc can 1 is coated with a solution of a saponified copolymer comprising 50-99.8% by mol of vinyl acetate and 50-0.2% by mol of unsaturated dicarboxylic acid. 70% or more by mol of the vinyl acetate of the copolymer is saponified. The copolymer is made of the vinyl acetate and the unsaturated dicarboxylic acid such as maleic acid and fumaric acid or an ester of the unsaturated dicarboxylic acid, at a prescribed ratio therebetween. The copolymer is then saponified at a prescribed ratio. After the plate or can 1 is coated with the solution of the saponified copolymer, the coating solution is dried and heated to provide a saponified copolymer layer 2 firmly adhering to the plate or can b keep it from coming into contact with a depolarizing mix 3. Since the water-holding property and ion-permeability of the layer 2 are high, amalgamation is not needed.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-281459

⑤ Int.Cl.⁴

H 01 M 4/12

識別記号

庁内整理番号

7239-5H

④ 公開 昭和61年(1986)12月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑬ 発明の名称 乾電池用負極亜鉛板の製造方法

⑭ 特 願 昭60-121852

⑮ 出 願 昭60(1985)6月5日

⑯ 発 明 者 徳 山 信 一 京都市伏見区向島二ノ丸町364-33

⑯ 発 明 者 森 田 幸 男 枚方市香里ヶ丘8-12-2

⑰ 出 願 人 日本合成化学工業株式 大阪市北区野崎町9番6号
会社

明 細 書

1. 発明の名称

乾電池用負極亜鉛板の製造方法

2. 特許請求の範囲

酢酸ビニル50～99.8モル%、不飽和ジカルボン酸50～0.2モル%の割合の共重合体であり、かつその酢酸ビニル成分の70モル%以上がケン化された共重合体ケン化物の層を亜鉛板に設けることを特徴とする乾電池用負極亜鉛板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、乾電池の負極に用いられる亜鉛板を製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

乾電池の負極としている亜鉛板は通常アマルガム化することにより均質化され局部電流の発生の防止や放電による均一溶解が促進されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、かなりの量の水銀が用いられていることは廃電池の処理に当って公害防止のために多大の労力と経費が必要とされることから、かかるアマルガム化を特に処こさなくても実用に充分耐え得る乾電池用の亜鉛板が製造出来れば、その産業上の意義は極めて大きいものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者はかかる問題点を改善するため鋭意研究を重ねた結果、酢酸ビニル50～99.8モル%、不飽和ジカルボン酸50～0.2モル%の割合の共重合体であり、かつその酢酸ビニル成分の70モル%以上がケン化された共重合体ケン化物の層を亜鉛板上に設ける場合、その目的が達成出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

該共重合体ケン化物の層は負極と合剤との物理的接触を防止出来るだけの充分な強度をもち、更に保水性、イオン透過性に優れ、pHが酸性サイドでも安定し、亜鉛層と共重合体ケン化物層との密着が強固であって、層間部に気泡等の異物を全く含む恐れがない等の特性を有する

ためにアマルガム化の省略という前記顕著な効果が得られるのである。

従来、合剤と負極の接触を防止するために各種のプラスチックフィルムをセパレーターとして用いることが提案されているが、従来品では前記した如き特性を有していないため、フィルムと亜鉛板との密着が不十分で、気泡の混入等が発生し、電池の寿命を縮める恐れがあり、本発明の如き効果は全く得られない。

本発明で用いる共重合体ケン化物は上記した如く酢酸ビニルが50～99.8モル%、不飽和ジカルボン酸50～0.2モル%の割合で共重合されており、かつその酢酸ビニル成分の70モル%以上がケン化されていることが必要である。

かかる範囲外では本発明の効果は得られない。

これらの条件の中でもさらに好ましくは酢酸ビニル80～99.8モル%、不飽和ジカルボン酸20～0.2モル%、ケン化度70モル%以上の範囲の共重合体ケン化物が一段と優れた性能を有する。

不飽和ジカルボン酸としては、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、グルタコン酸、アリルマロン酸

形成された共重合体ケン化物の層は続いて乾燥される。乾燥温度は40～90℃程度、乾燥時間は5～120分が適当である。

かかる共重合体ケン化物層はさらに加熱処理をすることによって一段と優れた性能が付与される。一般に空気または不活性ガス雰囲気下温度110～200℃で1～360分加熱処理する。層の厚みは5～100μ程度が適当であり、1回の塗工操作、ラミネート操作で均一な膜が得難い時は二回以上の塗工操作、ラミネート操作を行ってよい。

かくして製造された亜鉛板を用いて乾電池を製造するには、従来公知の手段が任意に実施される。

即ち、例えば共重合体ケン化物を設けた亜鉛缶に塩化亜鉛、塩化アンモン、水等から構成される電解液で充分湿潤した二酸化マンガンをアセチレンブラックからなる減極合剤を充填し、更にこの減極合剤の中心に集電体としての炭素棒を挿入し、亜鉛缶の開口部を封口する等の任意の方法が実施出来る。

【作 用】

本発明においては、特定の酢酸ビニル-不飽和ジカル

などおよびメチル、エチル、プロピルエステルなどのモノエステル類、ジエステル類などが挙げられる。

さらに少量であれば他の共重合可能な単量体を共重合させても差し支えない。かかる共重合体ケン化物は、酢酸ビニルと不飽和ジカルボン酸とを前記比率の共重合体となるように通常の溶液重合を行い、得られた共重合体を苛性ソーダ、ナトリウムメチラートなどのアルカリ触媒を用いて所定の割合にケン化することによって製造される。

共重合体ケン化物の層を亜鉛板上に成形させるには、共重合体ケン化物の水溶液、有機溶剤溶液、水-有機溶剤混合液を亜鉛板上に流涎するのが普通である。勿論、かかる手段のみに限らず、一旦共重合体ケン化物のフィルムを作成し、これを亜鉛板上にラミネートする等の方法も任意に実施可能である。

亜鉛板等は平板に限らず、缶状に成型されたものであっても差し支えない。缶状の場合、この中に共重合体ケン化物の溶液を供給し、続いてそれを除去することによって壁面に共重合体ケン化物の層を成形させることも出来る。

ボン酸共重合体ケン化物の層を設けた亜鉛板を用いることによって、公害の恐れのない、かつ実用的寿命をもつ乾電池が容易に製造出来る。

【実施例】

実例を挙げて本発明の方法を具体的に説明する。

実例1

酢酸ビニル含量96.1モル%、マレイン酸モノメチル含量3.9モル%、酢酸ビニル成分のケン化度98.1モル%のマレイン酸モノメチル-酢酸ビニル共重合体ケン化物粉末(295μ以下)を水に溶解し、10重量%水溶液を調整した。この溶液を単3型亜鉛缶1の内壁に一様に塗布して75℃で1時間乾燥した。

この操作を2回繰り返し平均膜厚31μの共重合体ケン化物層を形成させた。続いて140℃で3時間熱処理を行った。

この層を形成させた亜鉛缶に塩化亜鉛5部、塩化アンモン2.5部、水70部からなる電解液で充分湿潤した二酸化マンガンを80部、アセチレンブラック20部の組成の減極合剤を充填した。更にこの減極合剤の中心に集電体としての炭素棒を挿入し、亜鉛缶の開口部をミクロク

リスタリンワックスで封口し、電池を完成した。

この様にして得られた単3型電池の製造直後及び45℃保存後の10Ω連続放電の放電容量を従来型乾電池の製造直後の放電容量を100として指数表示にて示すと製造直後が130、2ヶ月後110、3ヶ月後100であり、優れた性能であることが判った。

実例2～4

マレイン酸モノメチルの含量を8モル%に変更した以外は実例1と同じ方法を行った。(実例2)

熱処理条件を180℃, 0.25時間に変更した以外は実例1と同じ実験を行った。(実例3)

マレイン酸モノメチルに代えてイタコン酸を用いた以外は実例1と同様の実験を行った。(実例4)

いずれの場合も実例1と同じ結果が得られた。

(以下余白)

4. 図面の簡単な説明

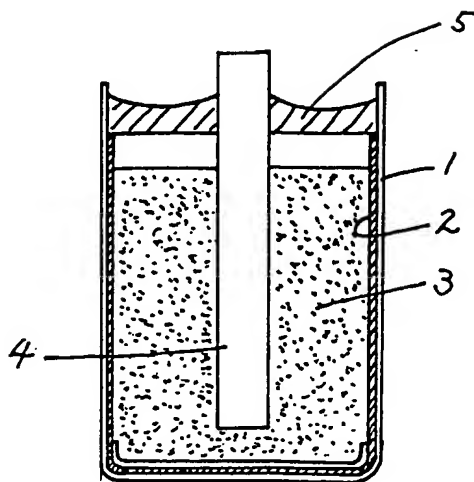
第1図は本発明の方法で得られる亜鉛板を用いて製造した乾電池の断面図である。

- 1 は亜鉛缶
- 2 は共重合体ケン化物層
- 3 は減極合剤
- 4 は炭素棒
- 5 はマイクロクリスタリンワックス

をそれぞれ示す。

特許出願人 日本合成化学工業株式会社

図1



- 1 : 亜鉛缶
- 2 : 共重合体ケン化物層
- 3 : 減極合剤
- 4 : 炭素棒
- 5 : ミクロクリスタリンワックス

BEST AVAILABLE COPY